2002/0-509

Reactive dye mixtures.

Patent number:

EP0668328

Publication date:

1995-08-23

Inventor:

RUSS WERNER HUBERT DR (DE); HUSSONG KURT

DR (DE); KUNZE MICHAEL DR (DE); SCHULZE-BRAUCKS MANFRED DIPL-I (DE)

Applicant:

HOECHST AG (DE)

Classification:

- international:

C09B67/00

- european:

C09B67/00M; C09B67/00M8; C09B67/00M8B;

C09B67/00M8B2

Application number: EP19950101916 19950213 Priority number(s): DE19944405358 19940219 Also published as:

JP7304986 (A) EP0668328 (A3)

DE4405358 (A1) BR9500672 (A)

EP0668328 (B1)

Cited documents:

DE3209533

DE2442553 EP0576026

EP0600322 EP0582893

more >>

The claims cover 3 yellow, 6 blue, 1 marine blue, 2 red, 1 black, 1 orange, 1 violet and 2 brown reactive dye mixts. contg. at least 2 reactive dyes, in which each mixt. contains 90-99.99 wt.% dye (I), 0-10 wt.% dye (II) and 0-10 wt.% dye (III) of the formula. D = phenyl-SO2-CH2CH2-Z (phenyl is opt. mono- or disubstd. by Me, OMe or SO3H; Z = -OSO3H, Cl or -SSO3H); D<3> = phenyl-CONH-phenyl-SO2Y, D, naphthyl or naphthyl-SO2-CH2CH2-Z (naphthyl opt. has up to 3 SO3H substits.); Y = -CH2CH2-Z or -CH=CH2; R<1> = Me, COOH or CONH2; R<2> = Me or Ph. Also claimed is a method of dyeing of printing using one of these mixts.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy



Europäisches Patentamt ht Office European Office européen des brevets



EP 0 668 328 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 03.05.2000 Patentblatt 2000/18

(51) Int. Cl.7: C09B 67/22, D06P 3/66

(21) Anmeldenummer: 95101916.5

(22) Anmeldetag: 13.02.1995

(54) Reaktivfarbstoffmischungen

Reactive dye mixtures Mélanges de colorants réactifs

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IE IT LI

(30) Priorität: 19.02.1994 DE 4405358

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 23.08.1995 Patentblatt 1995/34

(60) Teilanmeldung: 99120463.7 / 0 982 375 99119659.3 / 0 976 794 99119599.1 / 0 969 050 99118521.6 / 0 964 034 99118520.8 / 0 978 544 99117370.9 / 0 978 543

99117369.1 / 0 971 002

(73) Patentinhaber: DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG 60318 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

 Russ, Werner Hubert, Dr. D-65439 Flörsheim (DE)

· Hussong, Kurt, Dr. D-65812 Bad Soden (DE)

 Schulze-Braucks, Manfred, Dipl.-Ing. D-65719 Hofheim (DE)

 Kunze, Michael, Dr. D-65719 Hofheim (DE) (56) Entgegenhaltungen:

(11)

EP-A- 0 576 026 EP-A- 0 546 372 EP-A- 0 600 322 EP-A- 0 582 893 DE-A- 3 209 533 EP-A- 0 614 947 GB-A- 2 250 297 DE-B- 2 442 553

• CHEMICAL ABSTRACTS, Bd. 114, Nr. 8, 25 Februar 1991, Columbus, Ohio, US; Zusammenfassung Nr. 64186V, G.P.SOHN: 'Reactive black dye compositions with good storability' XP000861606 & JP-A-02 202 956 (REEWHA INDUSTRIAL COMP.)

· CHEMICAL ABSTRACTS, Bd. 112, Nr. 24, 11 Juni 1990, Columbus, Ohlo, US; Zusammenfassung Nr. 218710J, H. KITAWAKI: 'Navy blue and orange reactive dye mixtures for dyeing textiles in black.' XP000861607 & JP-A-01 315 469 (MITSUBISHI KASEI CORP.)

• CHEMICAL ABSTRACTS, Bd. 117, Nr. 1, 13 Juli 1992, Columbus, Ohio, US; Zusammenfassung Nr. 9737N, K. KUSHIDA ET. AL.: 'Red reactive dye compositions and dyeing and printing fiber products using the same.' XP000861608 & JP-A-04 033 965 (SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD.)

CHEMICAL ABSTRACTS, Bd. 116, Nr. 2, 13 Januar 1992, Columbus, Ohio, US; Zusammenfassung Nr. 7868M, N. HARADA ET. AL.: 'Reactive dye mixtures.' XP000861609 & JP-A-03 188 167 (SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD.)

Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

eschreibung

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Farbstoffe. Es ist bekannt (EP-A-0 525 805), mehrere Reaktivfarbstoffe miteinander zu mischen, um bestimmte Misch-[0001] farben, beispielsweise beige, zu erhalten. Weiterhin ist bekannt, daß beim Trichromiefärben Farbstoffe der drei Grundtarben Blau, Rot und Gelb miteinander gemischt werden (EP-A-0 437 184). Mischfarbtöne zeigen oft Nachteile in der Farbtiefe, im Aufbau, in den Echtheiten, in der Auswaschbarkeit und teilweise fehlenden Ätzbarkeit. Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war es, geeignete Reaktivfarbstoffmischungen zum Färben und Bedrucken, insbesondere zum Nuancieren, von cellulosehaltigen Fasermaterialien und Polyamidfasern zu finden, die unter Berücksichtigung von Brillanz, Phototropie, Metamerie und Substantivität sowie Blockiereffekten sich vorteilhaft ergänzen. Es zeigte sich, daß nur spezielle Farbstoffkombinationen die gestellte Aufgabe lösen können. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Reaktivfarbstoffmischungen, die im wesentlichen 90 bis 99,99 Gew.-% eines Farbstoffes der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (10), 0 bis 10 Gew.-% eines Farbstoffes der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (12), 0 bis 10 Gew.-% eines Farbstoffes der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (18) und 0 bis 10 Gew.-% eines Farbstoffes der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (25) enthalten, wobei die Summe der Farbstoffe jeweils 100 Gew.-% ergibt und die Mischungen mindestens zwei Reaktivfarbstoffe enthalten.

20

25

30

35

40

45

50

BEST AVAILABLE COPY

$$\begin{array}{c|c} & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ &$$

$$Cu$$

$$A - N = N$$

$$HO_3S$$

$$SO_3H$$
(12)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

55

OH (18)

Cu OH OH N=N SO₃H
$$N = N = N$$
 COOH (25)

Die Formelreste in diesen Formeln haben jeweils unabhängig voneinander folgende Bedeutungen: [0005]

- ist eine Gruppe der Formel -CH = CH₂ oder eine Gruppe der Formel -CH₂-CH₂-Z, in welcher Z der Substituent
- ist ein zweiwertiger Benzolrest, der durch die Gruppe -SO₂-CH₂-CH₂-Z mit Z einer der obengenannten Bedeu-Α

substituiert sein kann, durch 1 oder 2 Methyl-, Methoxy- oder Sulfogro oder ist ein zweiwertiger Naphthalinrest, der durch 1, 2 oder 3 Sulfogruppen und eine Gruppe der Formel -SO₂-CH₂-CH₂-Z mit Z der obengenannten Bedeutung substituiert sein kann;

5

10

ist Phenyl, das durch eine Gruppe der Formel -SO₂-CH₂-CH₂-Z mit Z der obengenannten Bedeutung substituist Methyl oder Phenyl; iert ist und noch durch 1 oder 2 Methyl-, Methoxy- oder Sulfogruppen substituiert sein kann, oder ist eine D^3 Gruppe der Formel phenyl-CONH-phenyl-SO₂-Y mit Y einer der obengenannten Bedeutungen;

ist Methyl, Carboxy oder Aminocarbonyl;

ist Wasserstoff, Sulfo oder Methoxy. R²⁴

Eine Sulfogruppe ist eine Gruppe der allgemeinen Formel -SO₃M, eine Carboxygruppe ist eine Gruppe der allgemeinen Formel -COOM, eine Sulfatogruppe ist eine Gruppe der allgemeinen Formel -OSO₃M und eine Thiosulfatogruppe ist eine Gruppe der allgemeinen Formel -S-SO₃M.

Farbstoffe mit gleichem Chromophor entsprechend einer der genannten vier allgemeinen Formeln können unterschiedliche faserreaktiven Gruppen entsprechend der Formel -SO₂-Y obiger Bedeutung besitzen. Insbesondere können die Farbstoffmischungen Farbstoffe gleichen Chromophors enthalten, in denen die faserreaktiven Gruppen -SO₂-Y zum einen Vinylsulfonylgruppen und zum anderen β-Chlorethylsulfonyl- oder Thiosulfatoethylsulfonyl- oder bevorzugt β-Sulfatoethylsulfonyl-Gruppen sind. Enthalten die Farbstoffgemische die jeweiligen Farbstoffkomponenten in Form eines Vinylsulfonyl-Farbstoffes, so liegt der Farbstoffanteil des jeweiligen Vinylsulfonylfarbstoffes zu dem jeweiligen β-Chlor- oder β-Thiosulfato- oder Sulfatoethylsulfonyl-Farbstoff bei bis zu etwa 30 %, bezogen auf den jeweiligen

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können als Präparation in fester oder in flüssiger (gelöster) Farbstoffchromophor, vor. Form vorliegen. In fester Form enthalten sie im allgemeinen die bei wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Lithiumchlorid, Lithiumsulfat und Natriumsulfat, und können des weiteren die in Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten, wie Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wäßriger Lösung zwischen 3 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat, Natriumborat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumdihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat, geringe Mengen an Sikkativen oder, falls sie in flüssiger, wäßriger Lösung (einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, Substanzen, die die Haltbarkeit dieser Präparationen gewährleisten, wie beispielsweise schimmelverhü-

Im allgemeinen liegen die Farbstoffmischungen als Farbstoffpulver mit einem Gehalt von 10 bis 70 Gew.-%, tende Mittel. bezogen auf das Farbstoffpulver bzw. die Präparation, an einem Elektrolytsalz, das auch als Stellmittel bezeichnet wird, vor. Diese Farbstoffpulver können zudem die erwähnten Puffersubstanzen in einer Gesamtmenge von bis zu 5 %, bezogen auf das Farbstoffpulver enthalten. Sofern die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen in wäßriger Lösung vorliegen, so beträgt der Gesamtfarbstoffgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bis zu etwa 50 Gew.-%, wobei der Elektrolytsalzgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bevorzugt unterhalb 10 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Lösung, beträgt; die wäßrigen Lösungen können die erwähnten Puffersubstanzen in der Regel in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können in üblicher Weise hergestellt werden, so durch mechanisches Mischen der einzelnen Farbstoffe in den erforderlichen Anteilen. Dabei kann durch Variationen der Farbstoffanteile gezielt Einfluß auf die Nuance genommen werden. Flüssigpräparationen der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können hergestellt werden, indem die pulverförmigen Einzelkomponenten in Wasser gelöst und miteinander vermischt werden, oder indem man die bei der Herstellung der Einzelkomponenten erhaltenen wäßrigen Lösungen miteinander vermischt oder die Reaktionslösung der in einem Rührapparat nebeneinander hergestellten Farbstoffe durch Verdünnen mit Wasser oder Aufstärken (Verdampfen von Wasser) auf die gewünschte Stärke (%-Gehalt) bringt. Das Aufstärken kann auch durch Zumischen des pulverförmigen Farbstoffgemisches zu einer niedrigprozentigen Lösung des Farbstoffgemisches erfolgen. Dabei können hochkonzentrierte Farbstoffeinstellungen erzielt werden. Weiterhin kann durch bekannte Membranverfahren der Salzgehalt reduziert werden. Die wäßrige flüssige Farbstoffzusammensetzung wird unter Verwendung einer Mineralsäure oder Base auf einen pH-Wert von 3 bis 6 eingestellt. Ebenso kann ein Puffer, beispielsweise eine Carbonsäure oder Phosphorsäure, und ein grenzflächenaktives Mittel in die wäßrige flüssige Farbstoffzusammensetzung mit einbezogen werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen liefern nach den in der Technik für faserreaktive Farbstoffe zahlreich beschriebenen Anwendungs- und Fixierverfahren auf hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Fasermaterialien Färbungen mit gutem Farbaufbau und guter Auswaschbarkeit nicht fixierter Farbstoffanteile. Darüber hinaus sind die erhaltenen Färbungen teilweise gut ätzbar. Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen eignen sich sowohl zum Färben von Cellulose nach dem diskontinuierlichen Ausziehverfahren, für halbkontinuierliche Färbeverfahren, insbesondere Klotzkaltverweilverfahren oder pad steam sowie zum Drucken.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Farb-[0012]

stoffmischungen zum Färben (Chiließlich Bedrucken) von hydroxy- und/oder carbotagruppenhaltigen Fasermaterialien sowie Verfahren zum Färben solcher Fasermaterialien unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Farbstoffmischung, indem man die Farbstoffmischung in gelöster Form auf das Substrat appliziert und die Farbstoffe Farbstoffmischung, indem man die Farbstoffmischung in gelöster Form auf das Substrat appliziert und die Farbstoffe durch Einwirkung eines alkalisch wirkenden Agenz oder durch Hitze oder durch beide Maßnahmen auf der Faser fixiert.

[0013] Hydroxygruppenhaltige Materialien sind natürliche oder synthetische hydroxygruppenhaltige Materialien, [0013] wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien, auch in Form von Papier, oder deren Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, alkohole. Cellulosefasern; regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide.

[0014] Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form der Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-Polyamid-4.
6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

[0015] Die Anwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien gemäß den bekannten Anwendungstechniken für faserreaktive Farbstoffe. Da die Farbstoffe der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zueinander ein sehr gutes Kombinationsverhalstoffe. Da die Farbstoffe der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen auch mit Vorteil in die Ausziehfärbeverfahren eingesetzt werden. Demgemäß erhält man mit ihnen beispielsweise auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren eingesetzt werden. Demgemäß erhält man mit ihnen beispielsweise auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren eingesetzt werden. Demgemäß erhält man mit ihnen beispielsweise auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren eingesetzt werden. Demgemäß erhält man mit ihnen beispielsweise auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren eingesetzt werden. Demgemäß erhält man mit ihnen beispielsweise auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren eingesetzt werden. Mitteln und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln unter Verwendung von säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln unter Verwendung von säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen in sehr guten Farbausbeuten und mit nenfalls neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen in sehr guten Farbausbeuten und mit nenfalls neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen in sehr guten Farbausbeuten und mit nenfalls neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen in sehr guten Farbausbeuten und mit nenfalls neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen in sehr guten Farbausbeuten und die Salzen, wie Ausziehen der Farbstoffe beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen der Farbstoffe beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen der Far

[0016] Ebenfalls erhält man nach den üblichen Druckverfahren fhr Cellulosefasern, - die entweder einphasig durchgeführt werden können, beispielsweise durch Bedrucken mit einer Natriumcarbonat oder ein anderes säurebindendes Mittel und das Farbmittel enthaltenden Druckpaste und durch anschließendes Dämpfen bei 100 bis 103°C, oder die zweiphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit neutraler oder schwach saurer, das Farbmittel enthaltenden Druckpate und anschließendes Fixieren entweder durch Hindurchführen der bedrucken Ware durch ein heißes elektrolythaltiste und anschließendes Fixieren entweder durch Hindurchführen der bedrucken Ware durch ein heißes elektrolythaltiges klotzflotte mit anschließendem ges alkalisches Bad oder durch Überklotzen mit einer alkalischen elektrolythaltigen Klotzflotte mit anschließendem Verweilen dieses behandelten Materials oder anschließendem Dämpfen oder anschließender Behandlung mit Trocken-Verweilen dieses behandelten Materials oder anschließendem Dämpfen oder anschließender Behandlung mit Trockenlitze, durchgeführt werden können, - farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der hitze, durchgeführt werden können, - farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen nur wenig abhängig. Sowohl in der Färberei als auch in der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen nur wenig abhängig. Sowohl in der Färberei als auch in der Druckerei sind die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen erhaltenen Fixiergrade sehr hoch. Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen Thermofixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis 200°C. Neben dem üblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C kann auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden.

zu 160°C eingesetzt werden.

[0017] Die säurebindenden und die Fixierung der Farbstoffe auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle von anorganischen oder organispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle von anorganischen oder organischen Säuren, ebenso Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen. Insbesondere sind Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliwerbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittel Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittel sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat.

[0018] Durch die Behandlung der Farbstoffe der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen mit den säurebindenden Mitteln, gegebenenfalls unter Wärmeeinwirkung, werden die Farbstoffe chemisch an die Cellulosefaser gebunden;
insbesondere die Cellulosefärbungen zeigen nach der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von
insbesondere die Cellulosefärbungen zeigen nach der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von
insbesondere die Cellulosefärbungen zeigen nach der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von
incht fixierten Farbstoffanteilen ausgezeichnete Naßechtheiten, zumal sich nicht fixierte Farbstoffanteile leicht wegen
ihrer guten Kaltwasserlöslichkeit auswaschen lassen.

[0019] Die Färbungen auf Polyurethan- und Polyamidfasern werden üblicherweise aus saurem Milieu ausgeführt. So kann beispielsweise dem Färbebad Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat und/oder Essigsäure und Ammoniumsacetat oder Natriumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten. Zur Erreichung einer brauchbaren Egasität der Färbung empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisierhilfsmitteln, wie beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure oder Amino-Umsetzungsproduktes von Deispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid. In naphthalinsulfonsäure oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid. In der Regel wird das zu färbende Material bei einer Temperatur von etwa 40°C in das Bad eingebracht, dort einige Zeit der Regel wird das Färbebad dann auf den gewünschten schwach sauren, vorzugsweise schwach essigsauren pH-Wert darin bewegt, das Färbebad dann auf den gewünschten schwach sauren, vorzugsweise Schwach essigsauren pH-Wert nachgestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur zwischen 60 und 98°C durchgeführt. Die Färbungen können aber auch bei Siedetemperatur oder bei Temperaturen bis zu 120°C (unter Druck) ausgeführt werden.

Gewichtsteile, die Proe dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile zentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1

1000 g des aus der DE-A-29 45 537 bekannten blauen Kupferformazanfarbstoffes der Formel (A) [0021]

werden mit 4 g des aus der DE-A-15 44 538 bekannten Farbstoffes der Formel (B)

in einem mechanischen Mischer gemischt. Man erhält 1004 g einer Farbstoffmischung, die Cellulose in blauen Tönen färbt.

Beispiel 2

1000 g des Kupferformazanfarbstoffes der Formel (A) werden mit 3,3 g des aus der deutschen Patentschrift Nr. 925 121 bekannten Farbstoffes der Formel (C)

$$SO_3H$$
 OH
 $N = N$
 CH_2
 CH_2
 CH_2 -OSO₃H

 OH

gemischt. Man erhält auf Cellulose eine Färbung in blauen Tönen.

Beispiel 3

10

1000 g des Kupferformazanfarbstoffes der Formel (A) werden mit 3,3 g des aus der deutschen Patentschrift [0023] Nr. 1 126 542 bekannten Farbstoffes der Formel (D)

20
$$CU \qquad O \qquad NH-CO-CH_3$$

$$N = N \qquad HO_3S \qquad SO_3H$$

$$CH_2 \qquad OCH_3 \qquad OCH_3 \qquad OSO_3H$$

$$OCH_2 \qquad OCH_3 \qquad OSO_3H$$

gemischt. Man erhält auf Cellulose eine Färbung in blauen Tönen.

Patentansprüche

1. Reaktivfarbstoffmischungen, die im wesentlichen 90 bis 99,99 Gew.-% eines Farbstoffes der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (10), 0 bis 10 Gew.-% eines Farbstoffes der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (12), 0 bis 10 Gew.-% eines Farbstoffes der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (18) und 0 bis 10 Gew.-% eines Farbstoffes der nachstehend angegebenen und 40 definierten allgemeinen Formel (25) enthalten, wobei die Summe der Farbstoffe jeweils 100 Gew.-% ergibt und die Mischungen mindestens zwei Reaktivfarbstoffe enthalten

55

45

 HO_3S CU N $SO_2 - Y$ $H^{(+)}$ (10)

5

$$Cu$$

$$O \qquad NH - CO - R^2$$

$$HO_3S \qquad SO_3H$$
(12)

$$D^3 - N = N$$

$$V - SO_2$$

$$HO_3S$$

$$OH$$

$$N = N$$

$$COOH$$

$$COOH$$

$$(25)$$

worin bedeuten:

5

10

15

25

30

- ist eine Gruppe der Formel -CH = $\mathrm{CH_2}$ oder eine Gruppe der Formel -CH $_2$ -CH $_2$ -Z , in welcher Z der Sub-Υ stituent -OSO₃H , Cl oder -S-SO₃H bedeutet;
- ist ein zweiwertiger Benzolrest, der durch die Gruppe -SO2-CH2-CH2-Z mit Z einer der obengenannten Bedeutungen substituiert ist und noch durch 1 oder 2 Methyl-, Methoxy- oder Sulfogruppen substituiert Α sein kann, oder ist ein zweiwertiger Naphthalinrest, der durch 1, 2 oder 3 Sulfogruppen und eine Gruppe der Formel -SO₂-CH₂-CH₂-Z mit Z der obengenannten Bedeutung substituiert sein kann;
- ist Phenyl, das durch eine Gruppe der Formel -SO₂-CH₂-CH₂-Z mit Z der obengenannten Bedeutung sub- R^2 stituiert ist und noch durch 1 oder 2 Methyl-, Methoxy- oder Sulfogruppen substituiert sein kann, oder ist D^3 eine Gruppe der Formel phenyl-CONH-phenyl-SO₂-Y mit Y einer der obengenannten Bedeutungen;
- ist Methyl, Carboxy oder Aminocarbonyl; R^1
- ist Wasserstoff, Sulfo oder Methoxy. R²⁴
- Verwendung einer Reaktivfarbmischung von Anspruch 1 zum Färben und Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Fasermaterialien.
- Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Fasermaterial aus Cellulosefasern, vorzugsweise aus Baumwolle, regenerierten Cellulosefasern, Viskosekunstseide, Wolle, Seide oder Polyamid-4 besteht. 20
 - Verfahren zum Färben und Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Reaktivfarbstoffmischung von Anspruch 1 in gelöster Form auf das Fasermaterial appliziert und die Farbstoffe durch Einwirkung eines alkalisch wirkenden Mittels oder durch Hitze oder durch beide Maßnahmen auf der Faser fixiert.

Claims

Reactive dye mixtures containing essentially 90 to 99.99% by weight of a dye of the hereinbelow indicated and defined general formula (10), 0 to 10% by weight of a dye of the hereinbelow indicated and defined general formula (12), 0 to 10% by weight of a dye of the hereinbelow indicated and defined general formula (18) and 0 to 10% by weight of a dye of the hereinbelow indicated and defined general formula (25), the percentages of the dyes adding up to 100% by weight in each case and the mixtures containing at least two reactive dyes

Cu
$$A - N = N$$

$$HO_3S$$

$$SO_3H$$
(12)

$$D^3 - N = N - N - SO_2 - Y$$
 (18)

$$V-SO_2$$

$$HO_3S$$

$$OH$$

$$N=N$$

$$COOH$$

$$COOH$$

$$(25)$$

where

5

10

15

20

25

30

35

40

- is a group of the formula -CH=CH2 or a group of the formula -CH2-CH2-Z, where Z is the substituent -Υ
- is a divalent benzene radical which is substituted by the group -SO2-CH2-CH2-Z, where Z has one of the abovementioned meanings, and may be additionally substituted by 1 or 2 methyl, methoxy or sulfo groups, Α or is a divalent naphthalene radical which may be substituted by 1, 2 or 3 sulfo groups and a group of the formula -SO2-CH2-CH2-Z, where Z is as defined above;
- R^2
- is phenyl which is substituted by a group of the formula -SO₂-CH₂-CH₂-Z, where Z is as defined above, and may additionally be substituted by 1 or 2 methyl, methoxy or sulfo groups, or is a group of the formula phe- D^3 nyl-CONH-phenyl-SO₂-Y, where Y has one of the abovementioned meanings;
- is methyl, carboxyl or aminocarbonyl; R^1
- is hydrogen, sulfo or methoxy. R^{24}
- Use of a reactive dye mixture as claimed in claim 1 for dyeing and printing hydroxyl- and/or carboxamido-containing fiber materials. 50
 - 3. Use as claimed in claim 2, characterized in that the fiber material consists of cellulose fibers, preferably of cotton, regenerated cellulose fibers, filament viscose, wool, silk or nylon-4.
- 4. Process for dyeing and printing hydroxyl- and/or carboxamido-containing fiber materials, characterized in that a reactive dye mixture as claimed in claim 1 is applied to the fiber material in dissolved form and the dyes are fixed 55 on the fiber by the action of an alkaline agent or by heat or by both measures.

Revendications

5

10

1. Mélanges de colorants réactifs qui contiennent essentiellement de 90 à 99,99% en poids d'un colorant de formule générale (10) indiquée et définie ci-dessous, de 0 à 10% en poids d'un colorant de formule générale (12) indiquée et définie ci-dessous, de 0 à 10% en poids d'un colorant de formule générale (18) indiquée et définie ci-dessous et de 0 à 10% en poids d'un colorant de formule générale (25) indiquée et définie ci-dessous, la somme des colorants étant à chaque fois de 100% en poids et les mélanges contenant au moins deux colorants réactifs

25

30

35

40

45

50

$$D^3 - N = N - N$$

$$R^1$$
(18)

COOH HO₃S (25)**R24**

où:

5

10

15

20

25

30

35

45

50

- est un groupe de formule -CH=CH2 ou un groupe de formule -CH2-CH2-Z, dans laquelle Z représente le Y 40 substituant -OSO $_3$ H, Cl ou -S-SO $_3$ H ;
 - est un radical benzène bivalent qui est substitué par le groupe -SO2-CH2-CH2-Z, Z ayant l'une des significations susmentionnées, et peut également être substitué par 1 ou 2 groupes méthyle, méthoxy ou sulfo, Α ou est un radical naphtalène bivalent, qui peut être substitué par 1, 2 ou 3 groupes sulfo et un groupe de formule -SO₂-CH₂-CH₂-Z, Z ayant la signification susmentionnée ;
 - est un méthyle ou un phényle ;
 - est un phényle qui est substitué par un groupe de formule -SO2-CH2-CH2-Z, Z ayant la signification sus- R^2 mentionnée, et peut également être substitué par 1 ou 2 groupes méthyle, méthoxy ou sulfo, ou est un D_3 groupe de formule phényl-CONH-phényl-SO₂-Y, Y ayant l'une des significations susmentionnées ;
 - est un méthyle, un carboxy ou un aminocarbonyle ; R^1
 - est un hydrogène, un sulfo ou un méthoxy. R²⁴
 - 2. Utilisation d'un mélange de colorants réactifs selon la revendication 1 pour la teinture et l'impression de matières fibreuses renfermant des groupes hydroxy et/ou carbonamide.
 - Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que la matière fibreuse est constituée de fibres cellulosiques, de préférence de coton, de fibres cellulosiques régénérées, de rayonne-viscose, de laine, de soie ou de polyamide-4.

		EP 0 668 328 B1						
	4.	Procédé de teinture et caractérisé en ce que l sur la matière fibreuse les deux mesures.	'on applique ur	n mélange	de colorants r	éactifs selon la re	evendication 1	sous forme dissoute
5								
10								
15		2	·					
20								
<i>2</i> 5								
30	•							

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ OTHER: _____

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY